



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810255.7

[43] 公开日 2003 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 1432077A

[22] 申请日 2001.3.27 [21] 申请号 01810255.7

[30] 优先权

[32] 2000.3.27 [33] US [31] 09/537,461

[86] 国际申请 PCT/US01/09762 2001.3.27

[87] 国际公布 WO01/73173 英 2001.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.27

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 S·卡维斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 罗才希

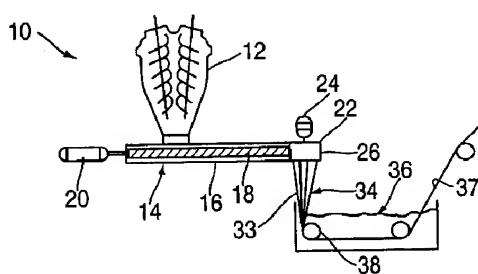
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 5 页

[54] 发明名称 高韧度、高模量丝

[57] 摘要

聚乙烯溶液经多孔喷丝头挤入错流气流，形成流体产物。在可形成凝胶的温度下，在拉伸比至少为 5:1、错流气流速度小于约 3m/min 和长度小于约 25mm 的范围内，拉伸该流体产物。在由不混溶液体组成的骤冷浴中骤冷该流体产物，形成凝胶。拉伸该凝胶。从凝胶中除去溶剂，形成干凝胶，并在至少两阶段中拉伸该干凝胶而制备聚乙烯纱线，纱线特征在于：韧度至少约为 35g/d，模量至少约为 1600g/d，和断裂功至少约为 65J/g。该纱线的特征还在于它具有高于大约 60% 的高应变正交结晶组分，并且任选单斜晶组分大于结晶含量的大约 2%。由这些纱线制成的复合板具有优良的反弹道性能，例如采用 NILECJ-STD-0101.01 程序对 38 口径子弹进行试验，其 SEAC 为 300J-m²/Kg 或更高。本发明提供了一种包含聚乙烯复丝纱线的反弹道复合板，该纱线的韧度至少约为 35g/d，模量

至少约为 1600g/d，断裂功至少约为 65J/g，其中，该纱线具有高于大约 60% 的高应变正交结晶组分，并且单斜晶组分大于结晶含量的大约 2%。



1. 一种高韧度、高模量复丝纱线的制备方法，包括：

将一种特性粘度（于 135℃的蔡烷中测得）约为 $4\text{d1/g} \sim 40\text{d1/g}$ 的聚乙烯溶液通过多孔喷丝头挤入错流气流，形成流体产物；

5 在拉伸比至少为 5:1、伸长率大于约 500min^{-1} 、温度高于可形成凝胶的温度和错流气流速度低于大约 3m/min 的条件下和长度小于大约 25mm 的范围内，拉伸该流体产物；

在由不混溶液体组成的骤冷浴中骤冷上述流体产物，形成凝胶产物；

10. 拉伸该凝胶产物；

从该凝胶产物中除去溶剂，形成基本上不含溶剂的干凝胶产物；
和

15 拉伸该干凝胶产物，总拉伸比足以产生一种聚乙烯纱线，其特征在于：韧度至少为 35g/d ，模量至少为 1600g/d ，和断裂功至少为 65J/g 。

2. 权利要求 1 的方法，其中，以伸长率大于约 1000min^{-1} 拉伸流体产物。

3. 权利要求 1 的方法，其中，在室温下拉伸凝胶产物，和在温度范围为约 $120^\circ\text{C} \sim$ 约 155°C 的条件下，在至少两个阶段中拉伸干凝胶产
20 物。

4. 权利要求 1 的方法，其中，骤冷浴选自水和乙二醇-水溶液，
骤冷浴温度范围为约 $-20^\circ\text{C} \sim$ 约 20°C 。

5. 权利要求 1 的方法，其中，聚乙烯的每 1000 个碳原子中含有少于约 0.5 个甲基。

25 6. 权利要求 1 的方法，其中，各个喷丝孔具有锥形入口区和其后的恒定截面区，其中长度/横向尺寸比大于约 10:1。

7. 权利要求 1 的方法，其中，各个喷丝孔具有锥形入口区和恒定截面区，其中长度/横向尺寸比大于约 25:1。

8. 权利要求 1 的方法，其中，聚乙烯的特性粘度为约 $12\text{d1/g} \sim$
30 约 30d1/g 。

9. 权利要求 1 的方法，其中，聚乙烯溶液的温度为约 $130^\circ\text{C} \sim$ 约 330°C 。

10. 一种聚乙烯复丝纱线，其韧度至少约为 35g/d，模量至少约为 1600g/d，断裂功至少约为 65J/g，该纱线的特征在于具有高于大约 60% 的高应变正交结晶组分。

11. 权利要求 10 的复丝纱线，其中，该纱线的模量为约 1800g/d ~ 约 2500g/d。

12. 权利要求 10 的复丝纱线，其中，该纱线的韧度为约 35g/d ~ 约 60g/d。

13. 一种聚乙烯复丝纱线，其韧度至少约为 35g/d，模量至少约为 1600g/d，断裂功至少约为 65J/g，并且该纱线的特征在于单斜晶组分大于结晶含量的约 2%。

14. 权利要求 13 的复丝纱线，其中，该纱线的模量为约 1800g/d ~ 约 2500g/d。

15. 权利要求 13 的复丝纱线，其中，该纱线的韧度为约 35g/d ~ 约 60g/d。

16. 一种聚乙烯复丝纱线，其韧度至少约为 35g/d，模量至少约为 1600g/d，断裂功至少约为 65J/g，该纱线的特征在于具有高于大约 60% 的高应变正交结晶组分和单斜晶组分大于结晶含量的约 2%。

17. 权利要求 16 的纱线，包含大约 60 聚乙烯丝，并且韧度约为 45g/d，模量约为 2200g/d。

18. 一种包含权利要求 16 的聚乙烯纱线的复合板。

19. 一种反弹道复合板，其中，采用 NILECJ-STD-0101.01 程序对.38 口径子弹进行试验，该复合板的 SEAC 至少约为 300J-m²/Kg。

高韧度、高模量丝

发明背景

5 聚乙烯丝、膜和带是本领域所熟知的。但是直到最近，这类产品的拉伸性能与竞争性材料例如聚酰胺和聚对苯二甲酸乙二酯相比仍然不显著。

近年来，已经描述了若干制备高分子量聚烯烃类的高韧度丝和膜的方法。本发明改进了美国专利 4,413,110、4,663,101、5,578,374、
10 5,736,244 和 5,741,451 中所描述的方法和产物，所有这些参考文献在此整体引入作为参考。其它方法已经被了解并被用于制备强度和模量极高的单丝。例如，A. V. Savitski 等人在 Polymer Science U. S. S. R., 26, No. 9, 2007 (1984) 中报导了一种强度为 7.0Gpa (81.8g/d) 的聚乙烯单丝的制法。在日本专利 JP-A-59/216913 中报导了 15 一种模量为 216Gpa (2524g/d) 的单丝。但是，如纤维纺丝领域中所熟知的，制备高强度纱线的难度随丝数的增加而增大。

本发明的一个目的在于，提供具有独特的和新颖的微结构并且韧度非常高的高韧度、高模量聚乙烯复丝纱线。在防弹复合物中用这样的复丝纱线来吸收射弹能量十分有效。

20 从下列说明书中清晰可见本发明的其它目的和优点。

发明概述

本发明涉及一种制备高韧度、高模量复丝纱线的方法，包括步骤为：通过多孔喷丝头，将一种特性粘度（于 135℃ 的蔡烷中测得）约为 25 4d1/g ~ 40d1/g 的聚乙烯和溶剂的溶液挤入错流（cross-flow）气流，形成流体产物；在拉伸比至少为 5:1 和错流气流速度低于大约 3m/min 的条件下和小于大约 25mm 的长度范围内，拉伸该流体产物（温度高于可形成凝胶的温度）；在由不混溶液体构成的骤冷浴中骤冷上述流体产物，形成凝胶产物；拉伸该凝胶产物；从凝胶产物中除去溶剂，形成 30 一种基本上不含溶剂的干凝胶产物；在足以产生聚乙烯复丝纱线的总拉伸比下，拉伸该干凝胶产物，复丝纱线的特征在于：韧度至少为 35g/d，模量至少为 1600g/d，和断裂功至少为 65J/g。

该方法还包括在伸长率大于约 500min^{-1} 的条件下拉伸流体产物的步骤。

挤出步骤优选用一种多孔喷丝头来进行，该喷丝头的每个喷嘴具有锥形入口区和其后的恒定截面区，其中，长度对横向尺寸的比率高 5 于约 10:1。此外，长度对横向尺寸的比率可高于约 25:1。

本发明还包括一种具有大约 12 ~ 大约 1200 丝的聚乙烯复丝纱线，其中，每根丝的纤度为约 0.5 ~ 约 3 旦 (dpf)，纱线韧度至少约为 35g/d，模量至少约为 1600g/d，和断裂功至少约为 65J/g。本发明复丝纱线的特征还在于，它具有高于大约 60% 的高应变正交结晶组分，10 并且单斜晶组分高于结晶含量的大约 2%。在一个优选实施方案中，纱线包含纤度为约 0.7 ~ 约 2dpf 的约 60 ~ 约 480 聚乙烯丝，纱线韧度约为 45g/d，模量约为 2200g/d，高应变正交结晶组分含量高于约 60%，并且单斜晶组分高于结晶含量的约 2%。

本发明还包括一种包含聚乙烯复丝纱线的复合板，纱线韧度至少 15 约为 35g/d，模量至少约为 1600g/d，断裂功至少约为 65J/g，其中，纱线包含高于大约 60% 的高应变正交结晶组分，并且纱线的单斜晶组分高于结晶含量的约 2%。

本发明还包括一种反弹道复合板，其中，采用程序 NILECJ-STD-0101.01 进行试验，复合物对.38 口径子弹的比能量吸收 (SEAC) 至少 20 约为 $300\text{J-m}^2/\text{Kg}$ 。

附图简述

图 1 是一张用于制备本发明产物的装置的示意图。

图 2 是本发明喷丝头的喷嘴的截面视图。

25 图 3 列出了宽角 X 射线衍射研究的结果，其中，(a) 是在 -60°C 和没有载荷的条件下，商品 SPECTRA®1000 聚乙烯纱线的 002 衍射峰的经向扫描曲线；和 (b) 是在 -60°C 和拉伸应变正好小于纱线断裂应变的条件下，商品 SPECTRA®1000 纱线的 002 衍射峰的经向扫描曲线。SPECTRA®1000 是弗吉尼亚 Colonial Heights 的 Honeywell 国际公司 30 的商品。

图 4 是一条曲线，列出了在 -60°C 和拉伸应变正好小于断裂应变的条件下，经向扫描 DYNEEMA®SK77 高模量聚乙烯纱线的 002 衍射峰的

宽角 x 射线衍射结果。DYNEEMA®SK77 是荷兰 DSM HPF 的商品。

图 5 列出了宽角 x 射线衍射研究的结果，其中，(a) 是在 -60℃ 和没有载荷的条件下，实例 6 的纱线的 002 衍射峰的经向扫描曲线；和 (b) 是在拉伸应变正好小于纱线断裂应变的条件下，相同峰的经向扫描曲线。

图 6 描绘了经过对商品 SPECTRA SHIELD®材料靶和由本发明实施例 6 的纱线制成的复合板靶试验后的射弹。

发明详述

若干应用都需要载荷元件具有高的强度、模量、韧度、尺寸和水解稳定性。例如，海用绳索和缆索，如用于把油槽船固定在装载位置的系留绳和用于把钻探平台固定在水下抛锚地点的锚缆，目前是由诸如尼龙、聚酯、芳族聚酯胺 (aramide) 和钢等材料制成的，这些材料都经受海水水解或浸蚀侵袭。因此，这些系留绳和锚缆是在确保安全的因素下构成的，并且要频繁更换。大大增加的重量和频繁更换的需要造成大量操作和经济负担。高韧度、高模量纱线还被用在反弹道复合物的形成、运动设施、船体和船桅、高性能军事和航空应用、高压容器、医院设施和包括植入和修复装置在内的医用中。

本发明是一种制备高韧度、高模量纱线的改进方法。本发明中所使用的聚合物是可结晶的聚乙烯。术语“可结晶的”指的是一种因部分结晶材料而表现出 x 射线衍射图形的聚合物。

因此，本发明涉及一种制备高韧度、高模量复丝纱线的方法，包括：通过多孔喷丝头，将一种聚乙烯和溶剂的溶液挤入错流气流，形成复丝流体产物，其中，聚乙烯的特性粘度 (135℃ 的蔡烷中测得) 约为 $4d1/g \sim 40d1/g$ 。在温度高于可形成凝胶的温度、拉伸比至少为 5:1 和错流气流速度低于大约 $3m/min$ 的条件下，在小于大约 $25mm$ 的长度范围内拉伸上述复丝流体产物。在由不混溶液体组成的骤冷浴中骤冷上述流体产物，形成一种凝胶产物。拉伸该凝胶产物。从该凝胶产物中除去溶剂，形成一种基本上不含溶剂的干凝胶产物。拉伸该干凝胶产物，其中，总拉伸比足以制备韧度至少为 $35g/d$ ，模量至少为 $1600g/d$ ，和断裂功至少为 $65J/g$ 的聚乙烯产品。

术语“干凝胶”是由硅胶类似物衍生得到的，这里指的是一种固

体基质，对应于液体由气体（例如一种惰性气体如氮气或空气）置换的湿凝胶的固体基质。这是在一定条件下通过干燥除去第二溶剂而形成的，使聚合物的固体网络基本保持完整。

本发明还包括通过上述方法制备的纱线。这种纱线和薄膜具有独特的和新颖的微结构，其特征在于：高应变正交结晶组分大约占正交结晶组分的 60%以上，和/或单斜晶组分大约占结晶含量的 2%以上。如下列实施例中将要讨论的一样，这种纱线在反弹道复合物中用于吸收射弹的能量十分有效。应当理解，“纱线”指的是一种包含许多单丝的伸长体，单丝的截面尺寸远远小于其长度。还应理解的是，术语纱线并不意味着对组成纱线的单丝形状有任何限制，或是对将单丝并入纱线内的方式作任何限制。单丝形状可以具有几何截面或者是不规则的，在纱线内单丝相互缠绕或平行排列。纱线可以是缠绕的或者脱离线性构型。

本发明方法所使用的聚乙烯的特性粘度 (IV) (135°C 的蔡烷中测得) 约为 4 ~ 40d1/g。优选聚乙烯的 IV 为 12 ~ 30d1/g。

聚乙烯可通过若干商业方法如 Zeigler 方法来制备，并且可包含少量支链，例如通过引入另一种 α -烯烃如丙烯或 1-己烯而产生的支链。优选以甲基数的形式测得的每 1000 个碳原子的支链数小于约 2。更优选每 1000 个碳原子的支链数约小于 1。最优选每 1000 个碳原子的支链数约小于 0.5。聚乙烯还可包含少量的促流剂、抗氧化剂和紫外稳定剂等，它们的含量低于 10wt%，并优选低于 5wt%，

本发明所用的聚乙烯的溶剂在纺丝条件下应该不挥发。虽然可使用其它沸点更低的溶剂例如十氯化蔡 (蔡烷)，但是优选的聚乙烯溶剂是一种最初沸点超过 350°C 的完全饱和的白色矿物油。

现在参照图 1，它列出了用于制备本发明产品的装置 10 的示意图。聚乙烯溶液或熔融物可在任何一种合适的装置中形成，例如加热混合器，长加热管，或单螺杆或双螺杆挤出机。该装置必须能够在恒定浓度和温度下将聚乙烯溶液输送到恒定置换计量泵，然后输送至喷丝头。图 1 列出了用于形成聚乙烯溶液的加热混合器 12。溶液中聚乙烯的浓度应至少约为 5wt%。

聚乙烯溶液被输送至挤出机 14，该挤出机包含桶 16，桶内有一根通过电动机 20 来操作的螺杆 18，在控制流速下将聚合物溶液输送至齿

5 轮泵 22。电动机 24 被用于驱动齿轮泵 22 并将聚合物溶液经喷丝头 26 挤出。输送到挤出机 14 和喷丝头 26 的溶液的温度应为 130℃ ~ 330℃。优选的温度取决于溶剂以及聚乙烯的浓度和分子量。浓度和分子量越大，所使用的温度就越高。挤出机和喷丝头的温度应位于相同温度范围内，并且优选等于或高于溶液温度。

现在参照图 2 并继续参照图 1，示出的是喷丝头 26 的喷嘴的截面示意图。喷丝孔 28 应具有锥形入口区 30，然后是截面积恒定的毛细管区 32，其中长/径 (L/D) 比大于约 10:1，优选大于约 25:1，最优选大于约 40:1。毛细管直径应为 0.2 ~ 2mm，优选为 0.5 ~ 1.5mm。

10 聚乙烯溶液从喷丝头 26 中挤出，形成复丝流体产物 33，该流体产物 33 经过旋压纺丝间隙 (spin gap) 34 进入骤冷浴 36，形成凝胶 37。喷丝头 26 和骤冷浴 36 之间的旋压纺丝间隙 34 的尺寸必须小于约 25mm，优选小于约 10mm，并最优选旋压纺丝间隙 34 约为 3 mm。为了得到具有最高拉伸性能的最均匀纱线，重要的是旋压纺丝间隙 34 应保持恒定，并且骤冷浴 36 表面的扰动应最小。

15 旋压纺丝间隙 34 中的气体速度是在流体产物的横向方向，可由自然对流或强制对流产生，并且必须小于约 3m/min，优选小于约 1m/min。该区域中的横向气体速度可通过定向风速计来测定，例如由亚利桑那州 Scottsdale 的 Shortridge Instruments 公司生产的 20 Airdata Multimeter Model ADM-860。

旋压纺丝间隙 34 中流体产物的拉伸比 (“喷嘴拉伸 (jet draw)”) 是通过第一驱动辊 38 的表面速度对从喷丝头 26 流出的流体产物 33 的速度的比率来测定的。该喷嘴拉伸必须至少约为 5:1，并且优选至少约为 12:1。

25 骤冷液可以是与制备聚乙烯溶液所用溶剂混溶的任何液体。优选水或凝固点低于 0℃ 的含水介质，例如盐水或乙二醇水溶液。已经发现，与聚乙烯溶剂混溶的骤冷液会破坏产物性能。骤冷浴的温度范围应大约为 -20℃ ~ 20℃。

30 本发明的重要方面在于喷丝孔的尺寸、拉丝模 (die) 与骤冷浴之间的间隙中流体产物的拉伸比、旋压纺丝间隙的尺寸和旋压纺丝间隙中气体的横向流速。这些因素对确立旋压纺丝间隙中溶液丝的伸长速率和骤冷浴中的骤冷速率而言是最重要的。因此，这些因素决定了最后

所得到的丝的微结构及其性能。

纺丝间隙中流体丝的伸长率可由下列拉丝模出口速度、喷嘴拉伸比和旋压纺丝间隙尺寸来计算。拉丝模出口速度是喷丝孔出口处流体丝的速度。

5 伸长率, min^{-1} = 喷嘴拉伸比 \times (喷丝板出口速度, mm/min-1) / 旋压纺丝间隙, mm

旋压纺丝间隙中流体丝的伸长率应至少约为 500min^{-1} , 并优选大于约 1000min^{-1} 。

一旦凝胶脱离骤冷浴, 就在室温下最大限度地拉伸该凝胶。可在 10 Sohxlet 提取机中通过在三氟三氯乙烷中回流凝胶来提取纺丝溶剂。然后干燥该凝胶, 并且于大约 120°C ~ 大约 155°C 下, 至少在两阶段中热拉伸干凝胶。

下列实施例更具体地阐明了本发明, 但本发明不受这些实施例所限制。

15

实施例 1-5

对比例 A-0 和实施例 1-5

将 12 wt% 线性聚乙烯、87.25 wt% 矿物油 (Witco, “Kaydol”) 和 0.75 wt% 抗氧化剂 (Irganox-225') 装入由大西洋研究公司 (Atlantic Research Corporation) 制造的油套双螺旋 (Helicone) 混合器中。 20 线性聚乙烯是 Himont UHMW 1900, 其特性粘度为 18dL/g , 并且每 1000 个碳原子中的甲基支链小于 0.2。将上述填料搅拌加热至 240°C , 形成均匀的聚合物溶液。调整混合器的下出料口, 首先将聚合物溶液进料至齿轮泵, 然后加入到 16 孔喷丝头中, 喷丝头温度保持为 250°C 。每个喷丝孔的直径为 1.016mm , 长径比为 $100:1$ 。设定齿轮泵的速度, 25 使每分钟输送 16cm^3 溶液至拉丝模。

挤出的溶液丝经过旋压纺丝间隙拉伸后, 进入 $9-12^\circ\text{C}$ 的水骤冷浴中。旋压纺丝间隙中丝的横向空气流速既可以是自然对流的结果, 也可以通过附近的鼓风机来维持。当溶液丝进入骤冷浴时, 它们被骤冷成凝胶纱线。该凝胶丝从骤冷浴中的自由转动辊下经过, 然后进入决定旋压纺丝间隙拉伸比的从动导丝轮。 30

在室温下拉伸上述脱离了水骤冷浴的凝胶纱线, 并将其收集到筒模 (core) 上。在 Sohxlet 仪器中通过回流三氟三氯乙烷 (TCTFE) 来

从凝胶纱线中提取矿物油。然后，将该凝胶纱线空气干燥成干凝胶纱线，并在两阶段中进行热拉伸，第一阶段的温度为 120℃，第二阶段的温度为 150℃。在凝胶纱线和干凝胶纱线的各个拉伸阶段中，拉伸比应达到最大程度。

5 表 1 列出了若干对比例 (A-0) 和实施例 1 - 5，旋压纺丝间隙中流体丝的喷嘴拉伸比，旋压纺丝间隙长度，旋压纺丝间隙中的横向空气速度，以及旋压纺丝间隙中的伸长率。表 1 还列出了固态拉伸比 (等于室温凝胶拉伸比与热拉伸比的乘积)，总拉伸比 (等于喷嘴拉伸比与固态拉伸比的乘积)，和由 ASTM D2256 测定的最后所得到的纱线的性能，ASTM D2256 在此引入作为参考。在对比例 A-0 中，旋压纺丝间隙超过 25mm，喷嘴拉伸小于 5.0:1，横向空气速度大于 1m/min，或者旋压纺丝间隙中的伸长率低于大约 500¹min。同样，在这些对比例中，既没有一例的平均纱线韧度超过 33g/d，也没有一例的平均纱线模量超过 1840g/d。

10

15 通过对比，实施例 1 - 5 中的所有上述纺丝条件都是令人满意的。从实施例 1 中可见，喷嘴拉伸为 6.0，旋压纺丝间隙为 6.4mm，横向空气速度为 0.76m/min，并且旋压纺丝间隙中的伸长率为 968min⁻¹。这些纺丝条件的结果是：纱线韧度为 38g/d，模量为 2000g/d。

20 在实施例 2 - 5 中，横向空气速度保持为 0.76m/min，旋压纺丝间隙进一步降低至 3.2mm，喷嘴拉伸 (比) 分别变为 9.8、15、22.7 和 33.8。可以看出，在喷嘴拉伸为 22.7 时，纱线韧度增加至最大值即 53g/d，纱线模量最高为 2430g/d。

表 I

对比例 或实施 例号	喷嘴 拉伸 比	施压 纺丝 间隙, mm	横向空 气速度, m/min	施压纺丝 间隙中的 伸长率, min ⁻¹	固态 拉伸	总拉 伸	韧度 g/d	模量 g/d
A	1.1	6.4	0.76	19	49	54	32	1650
B	1.1	6.4	7.6	19	50	55	32	1590
C	1.1	76.2	0.76	1.6	66	73	33	1640
D	1.1	76.2	7.6	1.6	62	68	30	1410
E	3	6.4	0.76	387	35	105	32	1655
F	3	6.4	7.6	387	25	75	28	1560
G	3	38.1	0.76	64	32	96	31	1690
H	3	38.1	7.6	64	25	75	27	1600
I	3	76.2	0.76	32	30	90	33	1904
J	3	76.2	7.6	32	24	72	28	1560
K	6	6.4	7.6	968	16	96	27	1370
L	6	38.1	0.76	161	22	132	31	1650
M	6	38.1	0.76	161	21	126	31	1890
N	6	76.2	0.76	81	18	108	27	1480
O	6	76.2	7.6	81	20	120	31	1840
1	6	6.4	0.76	968	27	162	38	2000
2	9.8	3.2	0.76	3400	24	235	42	2150
3	15	3.2	0.76	4340	30	450	47	2400
4	22.7	3.2	0.76	6760	28	636	53	2433
5	33.8	3.2	0.76	14,670	16	541	47	2370

实施例 6

纱线制备和拉伸性能

将 8.0wt% 的聚乙烯在矿物油中的淤浆加入到直径为 40mm、长径比为 43:1 的共旋转式 Berstorff 双螺杆挤出机中。聚乙烯的特性粘度为 27, 并且不含有可检测出的支链 (每 1000 个碳原子中甲基少于 0.2)。当通过挤出机时, 聚乙烯溶解在矿物油中。从挤出机流出的聚乙烯溶液经过一个齿轮泵后, 进入温度保持为 320℃ 的 60 丝喷丝头中。该喷丝头的各个孔的直径为 1 mm, 长径比为 40/1。经过各个喷丝孔的体积流速为 1cc/min。挤出的溶液丝经过 3.2mm 空气间隙, 在其中被拉伸 15:1, 然后进入 9℃ 的水骤冷浴中。旋压纺丝间隙中丝线横向由自然

对流产生的空气流速为 0.8m/min。当溶液丝进入骤冷浴时，它们被骤冷成凝胶丝。该凝胶丝从骤冷浴中的自由转动辊下经过，然后进入决定旋压纺丝间隙拉伸比的从动导丝轮。

在室温下将上述脱离水骤冷浴的凝胶丝拉伸 3.75:1，然后在 45
5 °C下进入洗涤桶，与三氯三氟乙烷 (CFC-113) 流逆流。通过该步骤，
从纱线中提取矿物油并用 CFC-113 来进行交换。经过洗涤器时，凝胶
丝被拉伸 1.26:1。

在 60°C 下，将包含 CFC-113 的凝胶通过干燥桶。它以干燥状态从
干燥器中流出，并且被额外拉伸 1.03:1。

10 将干燥纱缠绕成卷并输送到两阶段拉伸台。在这里，干燥纱于 136
°C下被拉伸 5:1，于 150°C下被拉伸 1.5:1。

该 60 丝纱线的拉伸性能 (ASTM D2256) 是：

纤度为 0.9 旦/丝； 韧度为 45g/d； 模量为 2190g/d； 和断裂功为
78J/g。

15

实施例 7

A. 高应变结晶组分

通过宽角 x 射线衍射来分析现有技术纱线和实施例 6 的纱线的微
结构。图 3a 列出了在-60°C 和没有载荷的条件下，由 Honeywell 国际
20 公司生产的商品 SPECTRA®1000 纱线的 002 衍射峰的经向扫描曲线；
图 3b 列出了在拉伸应变正好小于纱线断裂应变的条件下的相同峰。可
以看出，002 反射已经移位并分裂。较高角的峰对应于低应变结晶组
分，而较低角的峰对应于高应变结晶组分。高应变结晶组分的比例是
58% (通过相对峰面积测得)。

25

图 4 列出了在-60°C 和拉伸应变正好小于断裂应变的条件下，
DYNEEMA®SK77 高模量聚乙烯纱线的 002 衍射峰的经向扫描曲线。可
以看出，高应变结晶组分的比例正好大于 50%。

30

图 5a 列出了在-60°C 和没有载荷的条件下，实例 6 的纱线的 002
衍射峰的经向扫描曲线。图 5b 列出了在拉伸应变正好小于纱线断裂应
变的条件下的相同峰。高应变结晶组分的比例是 85%。其它纱线尚未
显示出如此高百分比的高应变结晶组分。

B. 单斜晶含量

通过宽角 X 射线衍射，已经测量了实施例 6 的纱线和许多其它高模量聚乙烯纱线的单斜晶含量。结果列于表 II。

表 II

纱线	单斜晶, %
SPECTRA® 900	<0.5
SPECTRA® 1000	0.74
Dyneema® SK75	1.8
Dyneema® SK 77	1.8
实施例 6	4.1

5

可以看出，实施例 6 的纱线的单斜晶含量比例高于其它商业上可购置的高模量聚乙烯纱线。

C. 反弹道性能

将四股实施例 6 的 60 丝纱线合叠成 240 丝纱线。用这种纱线制备柔性复合板，用于与商业上可购置的 SPECTRA SHIELD® 复合板标准物进行对比试验，试验它们对两种不同射弹的弹道效力。两种板都是由相同体积比的纤维和相同基体树脂构成的。17 格令弹片试验采用了特定重量、硬度和尺寸的 .22 口径不变形钢弹片 (Mil-Spec. MIL-P46593A (ORD))。.38 口径子弹的试验是按照试验程序 NILECJ-STD-15 0101.01 来进行的。结构的保护能力通常引入阻止 50% 射弹时的冲击速度来表示，并被指定为 V50 值。测量反弹道复合物效力的另一种有效措施是 V50 速度下射弹动能对复合物面密度 (ADC) 的比率。该比率被指定为复合物的比能量吸收 (SEAC)。弹道射击试验的结果列于表 III。

表III

复合物	17 gr. 弹片 ADC=7.0 Kg/m ²		38 口径子弹 ADC=1.1 Kg/m ²	
	V50 ft/s	SEAC, J- m ² /Kg	V50 ft/s	SEAC, J- m ² /Kg
SPECTRA SHIELD®	2092	32.0	720	235
实施例 6 纱线防护	2766	55.9	1038	466
提高百分比	32	75	44	98

5 可以看出，与其它商品标准物相比，由实施例 6 的纱线制备的复合物的反弹道性能显著提高。

17 格令弹片是一种硬化钢弹。图 6 是对上述靶进行试验后的射弹相片。可以看出，被实施例 6 的纱线复合物阻止的射弹因冲击而变形。被其它商业上的标准产品阻止的射弹没有变形。这也表明，本发明纱线具有极佳的反弹道性能。

10 本领域的技术人员应容易理解本发明容许更广泛的应用。在不违背本发明精神和范围的条件下，除了这里所描述的实施方案外，从本发明和上述说明书清晰可见本发明的若干实施方案和修改方案，以及若干变化、修改和等效方法将显而易见。

15 因此，虽然已经参照优选实施方案详细描述了本发明，但是应理解，这些公开内容只是本发明的阐述和示范例，并且只是被用于提供完整可行的发明公开内容。上述公开内容并不倾向于限制本发明或排斥其它任何实施方案、调整、变化、修改或等效方法，本发明只受权利要求书及其等效内容所限制。

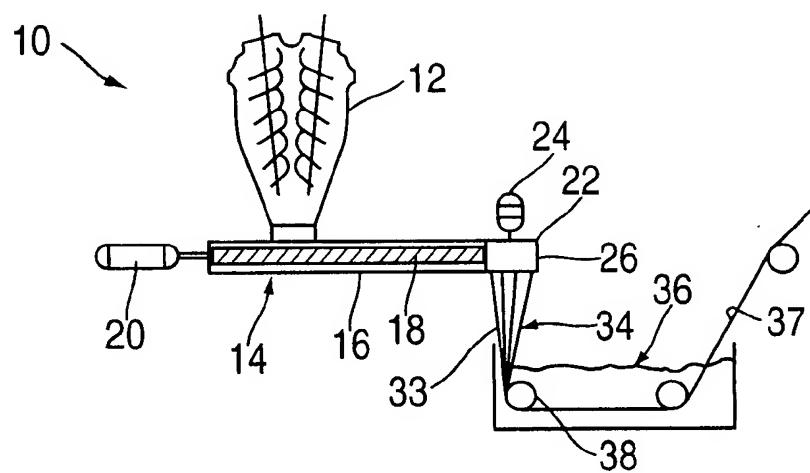


图 1

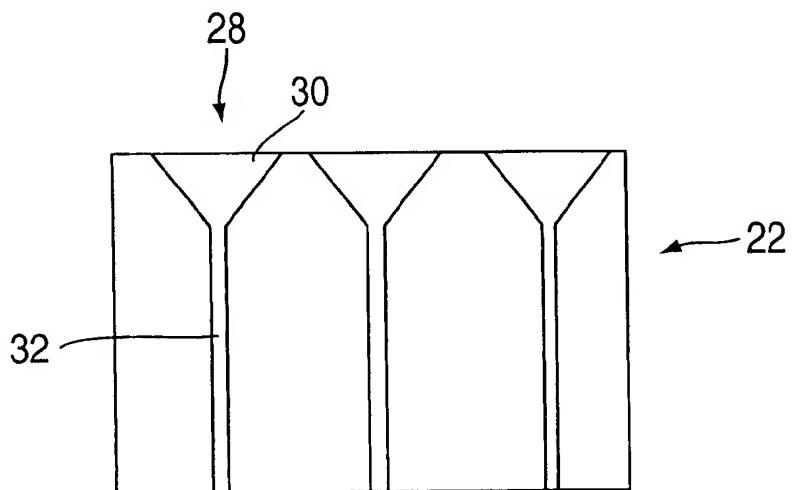


图 2

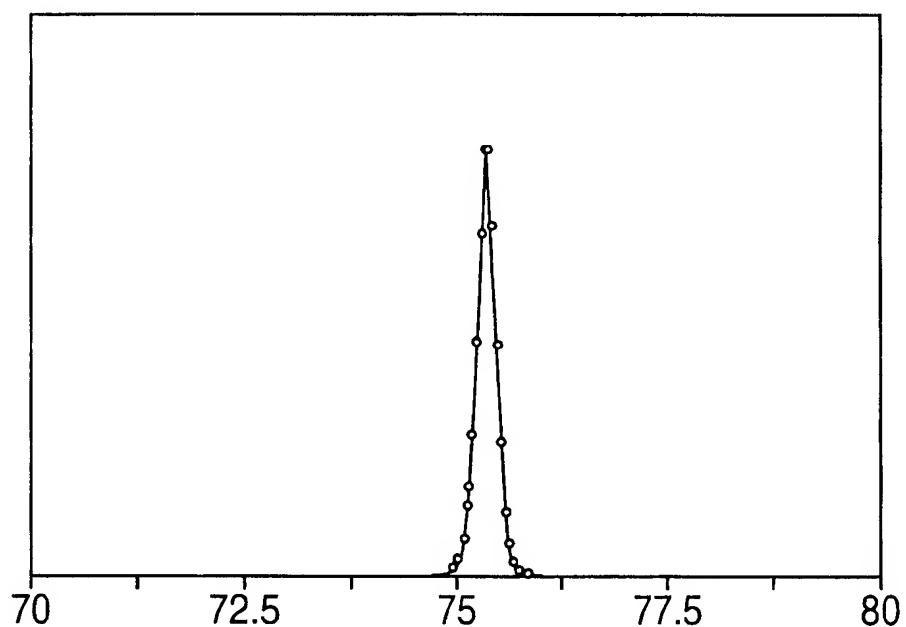


图 3A

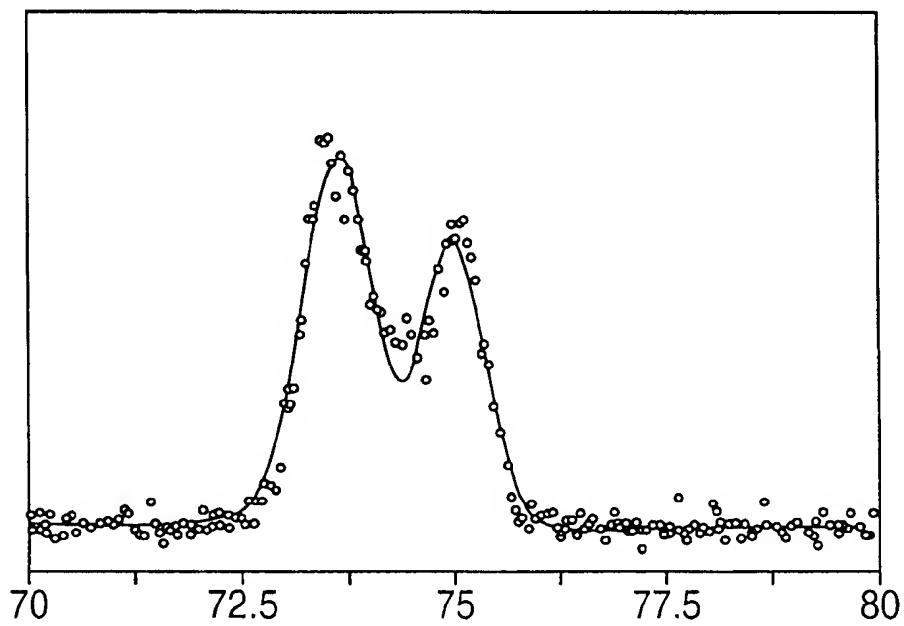


图 3B

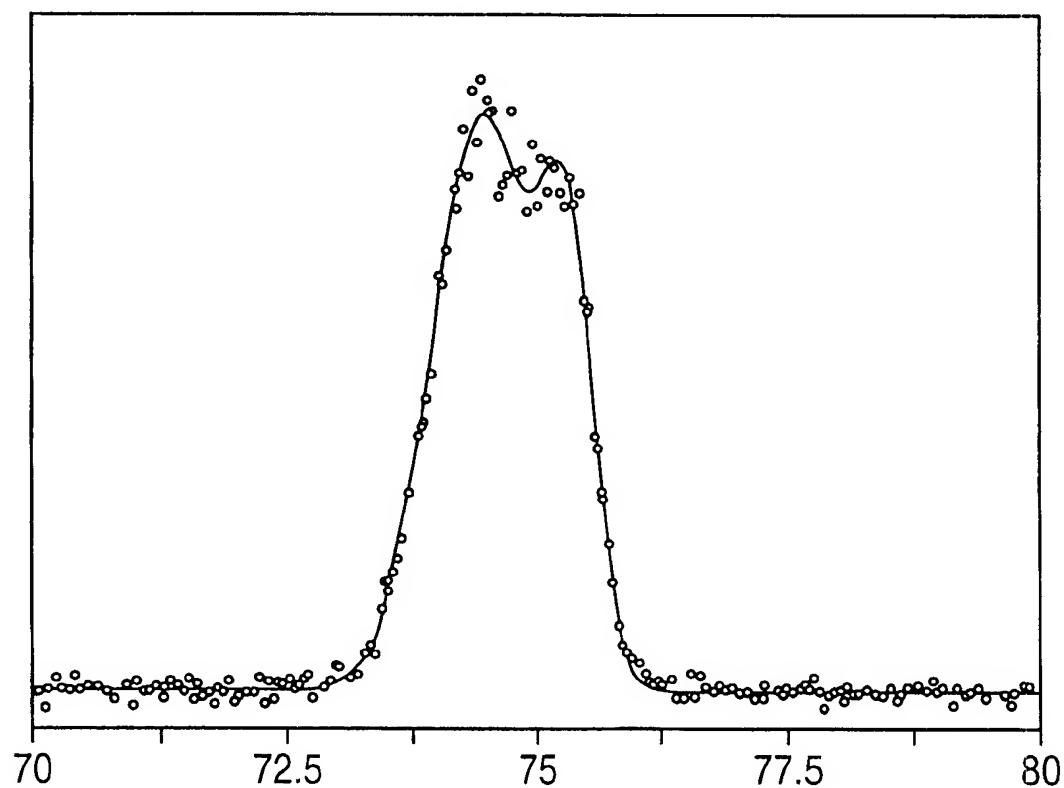


图 4

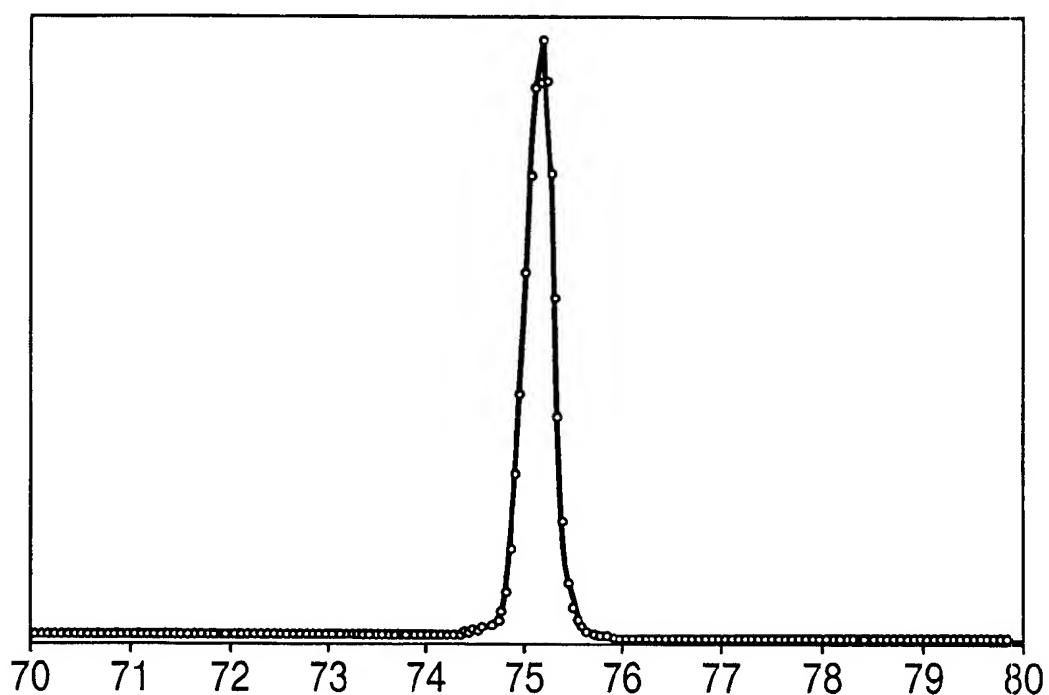


图 5A

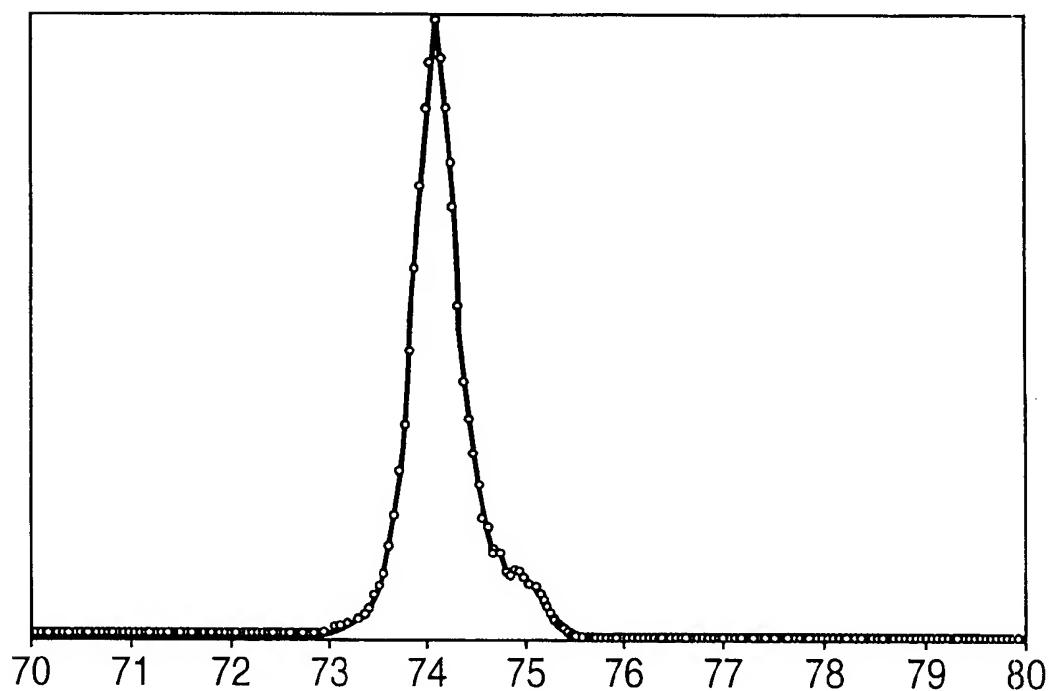
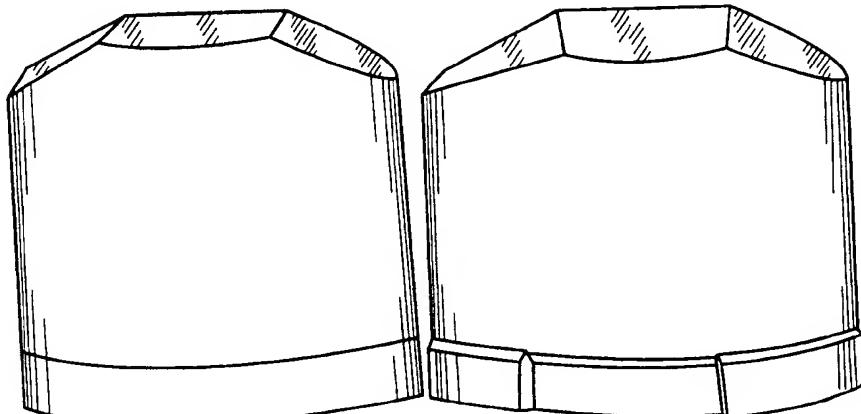


图 5B



对 SPECTRA SHIELD
射击

对实施例6的纱线
防护射击

图 6
22口径钢弹片模拟射弹